

明 細 書

固体電解コンデンサ及びその製造方法

5 関連出願の関係

本出願は、合衆国法典第35巻第111条(b)項の規定に従い、1999年5月24日提出の仮出願第60/135,843号及び仮出願第60/135,844号の出願日を同第119条(e)項(1)の規定により主張する同第111条(a)項に基づく出願である。

10

技術分野

本発明は、固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。さらに詳しくいえば、誘電体皮膜を有する弁作用金属基板上に固体電解質層を形成する際に、固体電解質層を設けない金属基板部分(陽極部)と固体電解質層あるいはさらにその上に導電ペーストなどにより形成された導電体層(陰極部)とを確実に絶縁できるマスキング構造を有する固体電解コンデンサとその製造方法、及び固体電解コンデンサの基板にマスキング材を塗布する方法と装置に関する。

20 背景技術

導電性重合体を用いる固体電解コンデンサは、予めエッチング処理したアルミニウム、タンタル、チタン等の弁作用金属表面に誘電体酸化皮膜を形成し、その誘電体酸化皮膜上に導電性重合体を形成して固体電解質とし、弁作用金属の陽極端子(固体電解質のない金属表面部分)に陽極リード線を、導電性重合体を含む導電体層に陰極リード線を接続してなる基本構造を有し、さらに全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止して作製される。

このような固体電解質として導電性重合体を用いた固体電解コンデンサは、二酸化マンガンを固体電解質とする固体電解コンデンサに比べて等価直列抵抗及び漏れ電流を小さくでき、電子機器の高性能化、小型化に対応できるコンデンサとして有用であり、多くの製造方法が提案されている。

- 5 導電性重合体を用いて高性能の固体電解コンデンサを製造するためには、陽極端子となる陽極部と導電性重合体を含む導電体層からなる陰極部とを電氣的に確実に絶縁することが不可欠である。

- 固体電解コンデンサの陽極部と陰極部を絶縁するマスキング手段としては、例えば、エポキシ、フェノール樹脂等を未化成部分に塗布、印刷あるいはポ
10 ッティングした後硬化させて導通を防ぐ方法（特開平 3-95910 号公報）、弁作用金属の固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部に、ポリアミック酸塩を含む溶液を電着してポリアミック酸の膜を形成した後、加熱により脱水硬化させてポリイミド膜を形成する方法（特開平 5-47611 号公報）、固体電解質の這い上がり防止のためにポリプロピレン、ポリエステル、シリコン
15 系樹脂またはフッ素系樹脂製のテープもしくは樹脂コートフィルム部を形成する方法（特開平 5-166681 号公報）、金属基体の陽極端子となる部分とコンデンサが形成される部分との境界部表面に絶縁樹脂層を形成した後に、コンデンサ以外の部分の絶縁樹脂層を除去して金属基体を露出させる方法（特開平 9-36003 号公報）などが提案されている。

- 20 マスキング材料としてフェノール樹脂、エポキシ樹脂を使用する方法（特開平 3-95910 号公報）は、樹脂の弾性係数が高く、ひずみに対する応力が高くなるためコンデンサ素子が外力を受けた時のダメージが大きい。

- 電着法でポリイミド膜を形成する方法（特開平 5-47611 号公報）は、通常の塗布法に比べて細孔部まで膜を形成できるが、電着工程を必要とするため
25 生産コストが嵩み、またポリイミド膜を形成させるために高温の脱水工程を必要とする。

作製時における固体電解質の這い上がり防止のため絶縁樹脂製のテープもしくはコートフィルムを利用する方法（特開平 5-166681 号公報）は、基材の端部をテープ（フィルム）で確実に貼付することが困難であり、固体電解質の高分子固体電解質が陽極側に侵入する危険がある。

- 5 また、絶縁樹脂層を形成した後に、コンデンサ以外の部分の絶縁樹脂層を除去して金属基体を露出させる方法（特開平 9-36003 号公報）は、一旦形成した絶縁樹脂層を除去するという本質的に無駄な工程を要する。

- 10 以上のように、従来のマスキング手段はいずれも十分満足できるものではなく、固体電解コンデンサの陽極部と陰極部とを確実に絶縁できるマスキングの形態（構造）とはいかなるものかについても明確ではないのが実情である。

発明の目的

- 15 本発明の課題は、誘電体皮膜を有する弁作用金属基板上に固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、固体電解質層を設けない金属基板部分（陽極部）と固体電解質層あるいはその上に導電ペーストなどを設けた導電体層（陰極部）とを確実に絶縁できるマスキング構造を有する固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

- 20 さらに、本発明の課題は、固体電解コンデンサの陽極部と陰極部とを確実に絶縁できるマスキングを効率よく行うことができるマスキング材塗布方法及びその装置を提供することにある。

発明の概要

- 25 本発明者らは、(1) マスキング材を形成する材料（以下、マスキング材塗布液という。）として、例えば耐熱性樹脂またはその前駆体を含む溶液や固化後の絶縁性及び耐熱性の良好な低分子量ポリイミドまたはその前駆体の溶

液を使用すること、(2) 従来の金属化成材料の箔では所望の寸法に切断する際に生ずる切断部が未化成となり、漏れ電流増加の原因になるので、金属材料切断後に化成処理を行なうこと、(3) 固体電解質として、ピロール、チオフェン、アニリン、フランのいずれか1つの二価基、またはそれらの置換誘導体の少なくとも1つを繰り返し単位として含む導電性重合体を採用することなどの事項について鋭意検討した。その結果、マスキング材が誘電体皮膜上に十分付着し、かつ誘電体皮膜中を芯金まで十分浸透したマスキング構造を形成し得ることを見出し、本発明に至った。

また、本発明者らは、化成処理の際に化成液が基板上を滲み上がり化成時の漏れ電流が大きくなって電極と短絡してしまう問題について検討した。その結果、マスキング工程を2つの工程として、化成処理前に仮マスキング（第一のマスキング層）を施し、仮マスキングの位置を基準にして化成処理した後、基材の異なる箇所（第二のマスキング層）を施すことにより化成処理の際に化成液が仮マスキング層を超えて滲み上がることがなく、必要な箇所（固体電解コンデンサの陽極部を除く箇所）を確実にかつ容易に化成処理出来ることを確認した。

さらに、本発明者らは、表面に金属酸化物の層を有する弁作用エッチング金属基板の所望の箇所（全周）に絶縁性及び耐熱性の良好なポリイミドなどの耐熱性樹脂を塗布法によりマスキング材として基板に施す方法について検討した。

まず

- (1) マスキング材をひも状に細い状態で、例えば、ディスペンサ等で直接マスキング材を基板（アルミ化成箔）表面に垂らして塗布する方法、
- (2) はけ、竹串等の細い棒でアルミ化成箔表面へ塗布する方法、
- (3) アルミ化成箔にマスキング材をスクリーン印刷する方法について検討した。

(1) 及び(2)の方法では、竹串等の部分固化により、短時間での塗布は可能であるが長時間での作業は困難であり安定性に欠ける。また、典型的な多孔質のアルミ化成箔表面は、マスキング材をはじく性質があり、直線上に塗布することが困難でありムラになりやすい。また、(3)のスクリーン印刷法では表面に均一に塗布することは可能であるが、所定の厚さ（約10～30 μm /片面）に塗布すること及び化成箔側面塗布を確実にこなうことが困難である。

このように、いずれの方法もマスキング材を均一な線状で基板の全周に塗布することは困難であった。

次に、本発明者らは、マスキング材を多数枚の基板（アルミ化成箔）に効率的に塗布するために、複数の基板を短冊状にガイド板へ取り付けて、基板の所定部分の全周にマスキング材を施す方式が有望と考えて、基板を固定した金属ガイド板移動装置、円周部を塗布面とする円盤状の回転ロール、回転ロールの一部が浸漬するマスキング材槽、及びロールに残留する付着物を清掃するスクレーパーを設け、金属ガイド板に取り付けたアルミ化成箔の下面に、マスキング材の付着した円周部を接触させてマスキング材を施す装置を試作して検討した。

しかし、試作装置では、マスキング材を含む溶液を開放系（空気にさらされた状態）で塗布するため、スクレーパ付近でマスキング材が固化し、また、槽内にあるマスキング材の粘度が変化し塗布が安定しないこと、そのため短時間でマスキング材を含む溶液を交換する必要があることなどの改善すべき問題があることが判明した。

そこで、(1) 直線運動を行なう台上（金属製ガイド）に複数の化成箔（基板）の一端を短冊状に固定すること、
(2) 上記金属製ガイドに固定された基板の裏面（下側）に、回転運動をする円盤状ロールの平滑な頂面（塗布面）が一定の力で接触するように配置する

こと、

(3) ロールの塗布面へのマスキング材の供給は、マスキング材を含む溶液を密閉容器に保管し、脈動の少ない定量連続吐出ディスペンサ等の定量塗布液供給機を用い、樹脂チューブ、ニードル等を介して密閉系で行なうこと、

- 5 (4) 塗布面の円周部へ均一にマスキング材を含む溶液が塗布されたロールを化成箔に押圧し、金属板ガイドの走行速度と回転ロールの回転速度を調整することにより化成箔基板の下面及び側面へのマスキング材の塗布を行なうこと、

- 10 (5) マスキング材を含む溶液が塗布されたロールが化成箔基板に接触した後、新たな塗布液が塗布されるまでの間にロールの塗布面に残留するマスキング材を除去清掃する手段を設けること、

によって基板の所望の箇所の全周にマスキング材を均一な線状に塗布することに成功した。

- すなわち、本発明は以下の固体電解コンデンサの製造方法、その方法により得られた固体電解コンデンサ、及びマスキング材溶液の塗布方法及び塗布装置を提供する。
- 15

- [1] 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上にマスキング層を形成するマス
20 キング材溶液を塗布する工程を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

- [2] 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上にマスキング層を形成するマス
25 キング材溶液を塗布する工程を有し、前記塗布工程において誘電体皮膜中に浸透し固化したマスキング樹脂が、後工程で形成される固体電解質の浸入

を阻止する固体電解コンデンサの製造方法。

〔３〕 前記マスキング材溶液塗布工程による誘電体皮膜のマスキング樹脂浸透部における固体電解質濃度が、電子線マイクロアナライザーによる検出限界値以下である前記〔２〕に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

〔４〕 金属製ガイドの一端に複数の固体電解コンデンサ用基板を短冊状に固定し、前記金属製ガイドを移動しつつ、前記基板の所望の箇所に円盤状の回転ロールを所定の押圧力で接触させ、マスキング材溶液供給手段から回転ロール塗布面に供給されたマスキング材溶液を前記固体電解コンデンサ用基板の所望箇所の両面及び両側面に塗布してマスキング層を形成する前記〔１〕乃至〔３〕のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

〔５〕 金属製ガイドと回転ロールとの相対的な位置関係を反転させ金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面にマスキング材溶液を塗布する前記〔４〕に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

〔６〕 誘電体皮膜を有し、所定の形状に裁断された弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記金属材料上にマスキング材溶液を塗布して第一のマスキング層を形成する工程と第二のマスキング層を形成する工程を有し、少なくとも第二のマスキング層形成工程により前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上にマスキング層が形成される前記〔１〕に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

〔７〕 誘電体皮膜を有し、所定の形状に裁断された弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、

前記金属材料上に化成処理を施す境界となる領域の全周にマスキング材溶液を線状に塗布、加熱して第一のマスキング層を形成する工程、

前記金属材料の第一のマスクング層を有する領域で区切られた固体電解質を形成する領域を化成処理する工程、

- 前記第一のマスクング層と所定の間隔において、前記化成処理した金属材料上の領域の全周にさらにマスクング材溶液を線状に塗布、加熱して第二のマスクング層を形成する工程、
- 5

前記化成処理した領域のうち、前記第一のマスクング層と第二のマスクング層との間を除く領域に固体電解質を形成する工程、及び

- 前記第一のマスクング層と第二のマスクング層との間の領域で前記金属材料を切断する工程を含む前記〔6〕に記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- 10

〔8〕 マスクング材溶液として、耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液を使用する前記〔1〕乃至〔7〕のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

- 〔9〕 前記耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液が、加熱によって固化する低分子量のポリイミドの溶液またはポリアミック酸溶液である前記〔8〕に記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- 15

〔10〕 前記マスクング材溶液がさらにシリコーンオイル、シランカップリング剤またはポリイミドシロキサンを含有する前記〔8〕または〔9〕に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

- 〔11〕 前記弁作用を有する金属材料が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウム及びそれらの合金から選ばれる材料である前記〔1〕乃至〔7〕のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- 20

- 〔12〕 前記固体電解質が、ピロール、チオフェン、アニリン、フランの二価基のいずれか1つ、またはそれらの置換誘導体の少なくとも1つを繰り返し単位として含む高分子固体電解質である前記〔1〕乃至〔7〕のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- 25

〔１３〕 高分子固体電解質が、３，４－エチレンジオキシチオフェンの重合体を含む前記〔１２〕に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

〔１４〕 前記固体電解質がさらにアリールスルホン酸塩系ドーパントを含む前記〔１２〕または〔１３〕に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

５ 〔１５〕 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質が形成された固体電解コンデンサにおいて、マス킹材溶液が前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上にマス킹層が形成され、前記固体電解質が前記マス킹材溶液の浸透した誘電体皮膜中に浸透せずかつ前記浸透部の上に形成されたマス킹層によりマス킹された構造を有する固体電解コンデンサ。

〔１６〕 耐熱性樹脂またはその前駆体のマス킹材溶液を用いて、前記マス킹層が形成される前記〔１５〕に記載の固体電解コンデンサ。

〔１７〕 前記マス킹材溶液が浸透した誘電体皮膜中の前記固体電解質濃度が、電子線マイクロアナライザーによる検出限界値以下である前記
１５ 〔１５〕に記載の固体電解コンデンサ。

〔１８〕 金属製ガイドの一端に複数の固体電解コンデンサ用基板を短冊状に固定し、前記金属製ガイドを移動しつつ、前記基板の所望の箇所に円盤状の回転ロールを所定の押圧力で接触させ、マス킹材溶液供給手段から回転ロール塗布面に供給されたマス킹材溶液を前記固体電解コン
２０ デンサ用基板の所望箇所の両面及び両側面に塗布することを特徴とするマス킹材塗布方法。

〔１９〕 金属製ガイドと回転ロールとの相対的な位置関係を反転させ金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面にマス킹材溶液を塗布する前記〔１８〕に記載のマス킹材塗布方法。

２５ 〔２０〕 複数の固体電解コンデンサ用基板（１２）の一端を短冊状に固定する金属製ガイド（１１）、前記金属製ガイドを移動する手段、前記基

板（１２）の所望の箇所に所定の押圧力で接触する円盤状の回転ロール（１３）、前記回転ロールの塗布面にマスキング材を含む溶液を供給する手段（１４）、及び回転ロール（１３）の塗布面を清掃するスクレーパー（１５）を備え、固体電解コンデンサ用基板（１２）の所望箇所の両面及び両側面にマスキング材を塗布するマスキング材塗布装置。

〔２１〕 金属製ガイドと回転ロールとの相対的な位置関係を反転させ金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面を塗布する前記〔２０〕に記載のマスキング材塗布装置。

〔２２〕 ２台の回転ロールを備え、反転した金属ガイドに固定された基板の反対面を専用の回転ロールにて塗布する前記〔２０〕に記載の装置。

〔２３〕 基板を挟む状態に配置した２台の回転ロールを設け、移動する金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面に同時にマスキング材を塗布する前記〔２０〕に記載のマスキング材塗布装置。

〔２４〕 基板が弁作用金属材料からなり、回転ロールの塗布面が前記基板にその弾性限度内の押圧力で接触する前記〔２０〕乃至〔２３〕のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

〔２５〕 回転ロールが鋼製材料またはセラミック材料である前記〔２０〕乃至〔２３〕のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

〔２６〕 スクレーパーが回転ロール塗布面に線接触する樹脂製もしくは回転ロール材より柔らかい鋼製ブレードである前記〔２０〕乃至〔２５〕のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

〔２７〕 スクレーパーの前方に樹脂繊維に有機溶剤及び／または水をしみ込ませた拭き取り材（１６）を配設した前記〔２０〕乃至〔２６〕のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

〔２８〕 マスキング材供給手段（４）が定量連続吐出機と管状部材で構成されている前記〔２０〕乃至〔２７〕のいずれかに記載のマスキング材

塗布装置。

本発明の固体電解コンデンサの製造工程の概要を図1A～図1Dに示し、得られる固体電解コンデンサのマスキング層の構造を顕す模式図を図2に示す。

5 図1Aは固体電解コンデンサの基材となる多孔質酸化膜（誘電体膜）を有する金属材料（1）を所定の大きさに切断したものの平面図、図1Bはマスキング層（2）を施した状態の平面図、図1Cは切断に伴う切口部分に確実に多孔質酸化膜を形成するために化成処理層（3）を作製した状態の平面図、図1Dは固体電解質層（4）を形成した状態の平面図である。

10 図2は、図1DのA-A'切断面のマスキング部分周辺の拡大構造を示す模式図である。図2に示す通り、本発明ではマスキング層（2）は前記誘電体皮膜（1b）中に浸透しかつ前記浸透部の上に形成されており、前記誘電体皮膜（1b）中に浸透する固体電解質は、前記マスキング材の浸透した前記誘電体皮膜（1b）中には浸透できずかつ前記浸透部の上に形成されたマスキング層により完全にマスキングされた構造を有する。

15 実際の固体電解コンデンサ素子（9）は、図3に断面図を示す通り、切断面の陽極端子（5）にリード線（6）を接合し、固体電解質層（4）あるいはさらにその上に導電ペーストなどの導電体層（図示せず）を形成した陰極にリード線（7）を接合し、さらに全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂（8）で封止して作製される。

20 また、マスキング工程を2回実施する場合には、固体電解コンデンサは図4A～図4Fに示す工程に従い製造することができる。

図4Aは固体電解コンデンサの基材となる多孔質酸化膜を有する金属材料（1）を所定の大きさに切断したものの平面図、図4Bは第一マスキング層（2a）を施した状態の平面図、図4Cは切断に伴う切口部分に確実に多孔質酸化膜を形成するために化成処理層（3）を作製した状態の平面図、図4

Dは第二マスク層（2b）を施した状態の平面図、図4Eは固体電解質（4）を形成した状態の平面図、図4Fは第一マスク層（2a）と第二マスク層（2b）との間で切断して得られた固体電解コンデンサ素子（9）の平面図である。

5

図面の簡単な説明

図1A～図1Dは、本発明の固体電解コンデンサの製造工程の概要図である。

図2は、本発明の方法で得られる固体電解コンデンサのマスク層の構造を顕す模式図である。

図3は、固体電解コンデンサ素子例の断面図である。

図4A～図4Fは、二段マスク処理を行なう場合の本発明の固体電解コンデンサの製造工程の概要図である。

図5は、マスク材の塗布を行なう装置例の概要を示す平面図（図5A）及び側面図（図5B）である。

図6は、基板の側面塗布の説明図である。

図7は、実施例で作成した固体電解コンデンサ素子の断面図である。

図8は、マスク材を塗布したコンデンサのマスク部分周辺の断面を示す拡大写真である。

20

発明の詳細な説明

以下、本発明を詳しく説明する。

[弁作用金属]

固体電解コンデンサの基材は表面に誘電体酸化皮膜を有する弁作用金属である。弁作用金属は、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウムあるいはこれらを基質とする合金系の弁作用を有する金属箔、棒、ある

いはこれらを主成分とする焼結体等から選ばれる。これらの金属は空気中の酸素により表面が酸化され誘電体酸化皮膜を有しているが、予め公知の方法によりエッチング処理等をして粗面化する。次に常法に従い化成処理し確実に誘電体酸化皮膜を形成しておくことが好ましい。弁作用金属としては、酸化アルミナ層を有するアルミニウム箔が好ましく用いられる。

弁作用金属は粗面化後、予め、固体電解コンデンサの形状に合わせた寸法に裁断したものを使用するのが好ましい。

弁作用を有する金属箔としては、使用目的によって厚さが変わるが、一般に厚みが約40～150 μm の箔が使用される。また、弁作用を有する金属箔の大きさ及び形状は用途により異なるが、平板形素子単位として幅約1～50mm、長さ約1～50mmの矩形のものが好ましく、より好ましくは幅約2～20mm、長さ約2～20mm、さらに好ましくは幅約2～5mm、長さ約2～6mmである。

15 [化成処理]

所定の形状に裁断された弁作用金属の化成処理は種々の方法によって行なうことができる。予め化成処理しておくことにより、仮にマスキング層に欠陥が生じた場合にも、漏れ電流の増加が防止される。

化成処理の条件は特に限定されるものではないが、例えばシュウ酸、アジピン酸、ホウ酸、リン酸等の少なくとも1種を含む電解液を用い、その電解液濃度が0.05質量%～20質量%、温度が0℃～90℃、電流密度が0.1mA/cm²～200mA/cm²、電圧は処理する化成箔の既に形成されている皮膜の化成電圧に応じた数値、化成時間が60分以内の条件で化成を行なう。さらに好ましくは前記電解液濃度が0.1質量%～15質量%、温度が20℃～70℃、電流密度が1mA/cm²～100mA/cm²、化成時間が30分以内の範囲内で条件を選定する。

前記の化成処理の条件は工業的方法として好適なものではあるが、弁作用金属材料表面にすでに形成されている誘電体酸化皮膜を破壊または劣化させない限り、電解液の種類、電解液濃度、温度、電流密度、化成時間等の諸条件は任意に選定することができる。

- 5 化成処理の前後に、必要により、例えば耐水性の向上のためのリン酸浸漬処理、皮膜強化のための熱処理または沸騰水への浸漬処理等を行なうことができる。

[マスキング材]

- 10 マスキング層は、前記化成処理時に化成液が固体電解コンデンサの陽極となる部分にしみ上がるのを防止し、かつ後工程で形成される固体電解質（陰極部分）との絶縁を確実にするために設けられるものである。

- マスキング材としては一般的な耐熱性樹脂、好ましくは溶剤に可溶あるいは膨潤しうる耐熱性樹脂またはその前駆体、無機質微粉とセルロース系樹脂
- 15 からなる組成物（特開平 11-80596 号公報）などが使用できるが、材料には制限されない。具体例としてはポリフェニルスルホン（P P S）、ポリエーテルスルホン（P E S）、シアン酸エステル樹脂、フッ素樹脂（テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等）、低分子量ポリイミド及びそれらの誘導体などが挙げられ
- 20 る。特に好ましくは低分子量ポリイミド、ポリエーテルスルホン、フッ素樹脂及びそれらの前駆体が挙げられる。

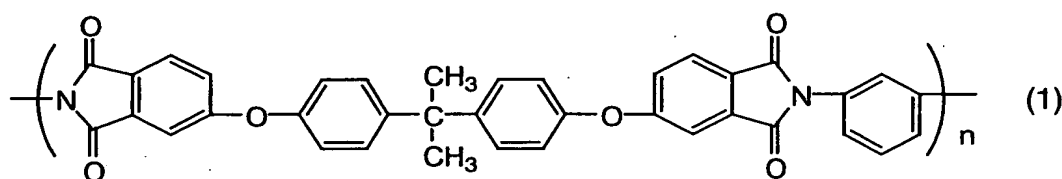
- マスキング工程を2回実施する場合、第一のマスキング層は、前記化成処理時における化成液の固体電解コンデンサ陽極部分へのしみ上がりを防止するために設けられる。従って第一のマスキング材は特に制限されず前記した
- 25 一般的な耐熱性樹脂が使用できる。第二のマスキング層としては、前記第一のマスキング材と同様の材料を使用できるが、特に弁作用金属に十分な密着

力、充填性を有し、約450℃までの熱処理に耐えられる絶縁性に優れたポリイミドが好ましい。

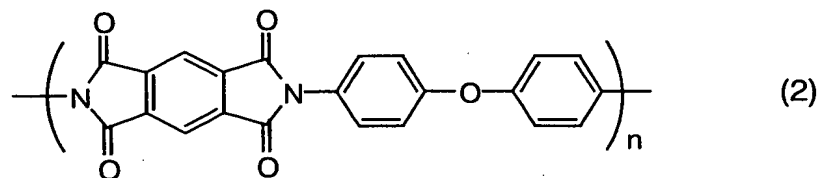
ポリイミドとしては、従来、前駆体のポリアミック酸を溶剤に溶した溶液を使用し、塗布後に高温に加熱処理してイミド化するものがあるが、250
5 ~350℃の熱処理が必要であり、陽極箔の表面上の誘電体層の熱による破損などの問題があった。

本発明では、200℃以下、好ましくは100~200℃の低温度での熱処理により硬化が十分可能であり、陽極箔の表面上の誘電体層の熱による破損・破壊などの外的衝撃が少ないポリイミドを使用する。

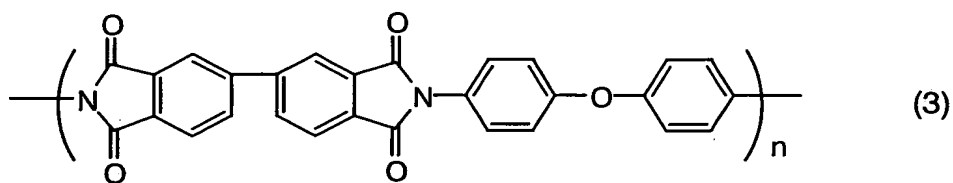
10 ポリイミドは主鎖にイミド構造を含む化合物であり、本発明においてはジアミン成分の骨格内に分子内回転が起こりやすいフレキシブルな構造を有する下記式(1)~(4)で示されるもの、及び3,3',4,4'-ジフェニル
ニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン類との重縮合反応
15 によって得られる下記式(5)で示されるポリイミド等が好ましく使用できる。好ましい平均分子量としては約1,000~1,000,000であり、より好ましくは約2,000~200,000である。



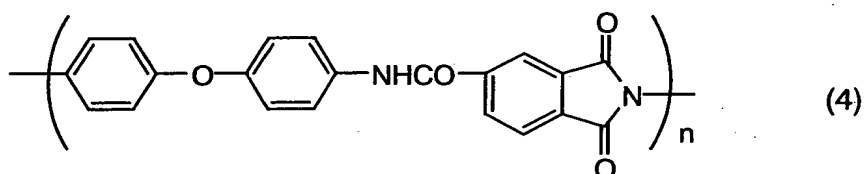
(ULTEM™; General Electric Co.製)



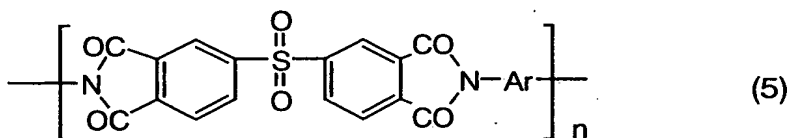
(VESPEL™ SP; E. I. du Pont de Nemours & Co.社製)



(ユピモール™ R ; 宇部興産社製)



(TORLON™ ; Amoco Chemical Corp.製)



(DSDAポリイミド)

- 5 これらは、有機溶剤に溶解あるいは分散可能であり、塗布操作に適した任意の固形分濃度（したがって粘度）の溶液あるいは分散液を容易に調製することができる。好ましい濃度としては約10～60質量%、より好ましい濃度としては約15～40質量%である。また、好ましい粘度としては約50～30,000 cP、より好ましい粘度としては約500～15,000 cPである。低濃度、低粘度側では、マスキング線がにじみ、高濃度、高粘度側では糸引き等が起こり線幅が不安定になる。
- 10

マスキング材溶液によって形成されるマスキング層は、マスキング材溶液の塗布後、必要に応じて乾燥、加熱、光照射などの処理を行なってもよい。

- ポリイミド溶液の具体例としては、塗布後の加熱処理により硬化する低分子ポリイミドを2-メトキシエチルエーテルやトリエチレングリコールジメチルエーテルなどの吸湿性の少ない溶剤に溶した溶液（例えば、宇部興産
- 15

5 (株) から「ユピコート™ FS-100L」として販売されている。)、あるいは前記式(5)で示されるポリイミド樹脂をNMP(N-メチル-2-ピロリドン)やDMAc(ジメチルアセトアミド)に溶解した溶液(例えば、新日本理化(株)から「リカコート™」として販売されている。)が好ましく使用できる。

10 前者は、塗布後160~180℃の加熱処理により熱変性し高分子化して硬化し、柔軟性を有し、高い耐熱性と絶縁性を示す膜を与える。このポリイミド膜は、引っ張り強度2.0kg/mm²、硬化膜の伸び率が65%、初期弾性率40.6kg/mm²で、ゴム状の性質を保持し熱分解温度461℃の高い耐熱性を有している。体積抵抗は加湿下でも10¹⁶Ω・cmと高く、誘電率は3.2と低く、絶縁塗膜として優れた電気特性を保持している。

15 また、後者は200℃以下の温度で溶剤を除去するだけで、優れた耐熱性、機械特性、電気特性、及び耐薬品性を有する膜を与える。この膜は引っ張り強度約11.8kg/mm²、硬化膜の伸び率が14.2%、初期弾性率が274kg/mm²以上、5%質量減少温度515℃の耐熱性を有し、体積抵抗は10¹⁶Ω・cm、誘電率は3.1(25℃)、2.8(200℃)であり優れた電気特性を保持している。

20 本発明では、上記マスキング材溶液に消泡剤(低級アルコール系、鉱物油系、シリコーン樹脂系、オレイン酸、ポリプロピレングリコールなど)、チキソトロピー付与剤(シリカ微粉末、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなど)、樹脂改質用シリコン剤(シランカップリング剤、シリコーンオイル、シリコン系界面活性剤、シリコーン系合成潤滑油など)などを添加することができる。例えばシリコーンオイル(ポリシロキサン)、シランカップリング剤を添加することにより、消泡性(硬化時の発泡を抑える)、離型性(導電性重合体の付着防止)、潤滑性(細孔部内への浸透性)、電気絶縁性(漏れ電流防止)、撥水性(導電性重合体の重合時に溶液の侵入(液上がり)防

25

止)、制動・防振性(コンデンサ素子の積層時の圧力に対向)、樹脂の耐熱性・耐候性(架橋機構の導入)の改善が期待できる。

また、本発明では、可溶性ポリイミドシロキサンとエポキシ樹脂からなる組成物(特開平 8-253677 号公報(米国特許第 5643986 号))を用いること
5 によって、上記シリコンオイル(ポリシロキサン)の添加と同様の効果を得ることができる。

[マスキング材の塗布方法]

本発明に係る固体電解コンデンサ用基板(以下、単に基板という。)にマ
10 スキング材を塗布する装置について、一実施例の概要を示す平面図(図 5 A)および側面図(図 5 B)を参照しながら説明する。

図 5 の装置は、円盤状の回転ロール(13)を 1 回転させる間に、ロール
塗布面へのマスキング材を含む溶液の供給、基板へのマスキング材の塗布、
およびロール表面に残留するマスキング材の清掃の 1 サイクルを実施できる
15 ように構成されている。

図中、11 は複数の固体電解コンデンサ用基板(12 a, 12 b, 12 c
……)の一端を短冊状に固定する金属製ガイドである。

金属製ガイド(11)への基板の固定は電気的あるいは機械的に接合することにより行なうことができる。接合方法としては、例えば半田付け、導電
20 ペーストによる接合、超音波溶接、スポット溶接、電子ビーム溶接などが挙げられる。

金属製ガイド(11)は回転ロール(13)上を矢印方向に直線運動する。金属製ガイド(11)を移動する手段(図示せず)としてモーター、ベルト、シリンダー等慣用の手段が利用できる。金属製ガイドの進行速度(V1)と
25 回転ロールの回転速度(V2)の関係を調整することにより基板(12)の側面をも塗布することができる。すなわち、図 6 A に示すように、金属製ガ

イドの進行速度（V1）が回転速度（V2）より大きい時は、基板の進行方向先端部の側面を塗布でき、金属製ガイドの進行速度（V1）が回転速度（V2）より小さいときは、基板の進行方向後端部の側面部を塗布できる（図6B）。

5 また、本発明の装置では、金属ガイドと回転ロールとの相対的な位置関係を反転させ金属ガイドに固定した基板の両面および両側面を塗布できる機構を設けている。

10 このような機構の一例は金属ガイドの反転機構である。反転はモーター、シリンダーを利用するか、あるいは金属製ガイドの保持部を長手方向に対して回動自在に設け保持部を半回転させることなどにより行なうことができる。

反転した金属ガイドに固定された基板の反対面を塗布するためには、回転ロールの塗布面と基板の塗布位置との関係を調整する必要があるが、慣用の手段により金属ガイドを移動するか、回転ロールの位置を移動するか、あるいは両者を移動することにより行なうことができる。

15 また、2台の回転ロールを用意し、反転した金属ガイドに固定された基板の未塗布面を専用の回転ロールにて塗布してもよい。

さらに、基板を挟み配置に2台の回転ロールを設置し、金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面を同時にマスキングすることもできる。

20 回転ロール（13）は、前記基板の所望の箇所に所定の押圧力で接触する平滑な塗布面を有する円盤状の回転ロールである。

25 回転ロール（13）としては、マスキング材を含む溶液に耐性のある硬質の材料からなる金属製（ステンレス鋼等）あるいはセラミック材料製のものが使用される。その大きさは、1回転する間（マスキング材の塗布の1サイクル）にマスキング材が変質しない大きさであればよく、通常直径約2mm～約500mmであり、本発明においては限定されない。また、ロールの塗布面幅は、所望幅にマスキング材が塗布できる幅であり、好ましくは、0.2～

3.0mm程度である。

- 前記回転ロール（１３）の周囲には、前記基板との接触位置の後方（回転方向の後方）に塗布面にマスキング材を含む溶液を供給する手段（１４）、基板（１２）との接触位置の前方に回転ロールの塗布面を清掃するスクレーパー（１５）及び拭き取り材（１６）が配設されている。

- マスキング材を含む溶液を供給する手段（１４）は、本例では脈動の少ない密閉された定量連続吐出ディスペンサを備えた定量塗布液供給機である。定量塗布液供給機から、マスキング材を含む溶液に耐性のある樹脂製のチューブを通して吐出ニードルにより所定量連続的にロール塗布面にマスキング材を含む溶液を供給する。

- また、マスキング材を含む溶液をロール（１３）の塗布面に安定して供給するためにニードル先端部とロール面との距離を安定させる微調整機構が設けられている。このような機構の一例は、マイクロメータヘッド（ネジ機構）を使って上下の位置を微調整するものである。

- マスキング材を含む溶液を供給された回転ロール（１３）の塗布面は、基板との接触位置にて一定の押圧力で基板と接触する。この接触時の押圧力は、基板の弾性限度内であり、好ましくは回転運動をするロールの平滑な頂点（塗布面）における撓み量が約 0.03～0.3mm の範囲となるようにする。具体的な押圧力は、基板の種類や厚みによって異なるため一概に言えないが、例えば 0.002～0.02 g / 基板（幅 3 mm × 厚さ 0.1mm）程度とする。

次いで、ロール塗布面を清掃する。清掃手段としては、例えば、機械式スクレーパー（１５）と拭き取り材（１６）を使用する。

- スクレーパー（１５）はステンレス鋼、セラミックス材料などのロールと同質あるいはそれよりは柔らかい材質からなる材料製（樹脂、鋼材等）のブレードであり、少なくとも先端がロールの塗布面と密接するように配置され、基板塗布後のロールの塗布面に残留するマスキング材をかき落とす。スクレ

ーパー（１５）の前方（回転方向の前方）に配設された、樹脂繊維に有機溶剤及び／または水（マスキング材溶液に使用しているのと同じの溶剤など）をしみ込ませた拭き取り材（１６）にてロール塗布面の付着物をこすり落とし、次の塗布サイクルに備えられる。

- 5 本装置ではマスキング材を含む溶液を密閉容器から無脈動式の駆動方式を採用することにより回転ロールの塗布面に安定して供給できる。

[固体電解質]

- 10 本発明において、固体電解質としては、ピロール、チオフェン、フランあるいはアニリン構造のいずれか１つの二価基、またはそれらの置換誘導体の少なくとも１つを繰り返し単位として有する導電性重合体が好ましく使用できるが、材料として従来知られているものを特に制限なく使用できる。

- 15 例えば、３，４－エチレンジオキシチオフェンモノマー及び酸化剤を好ましくは溶液の形態において、前後して別々にまたは一緒に金属箔の酸化皮膜層に塗布して形成する方法（特開平 2-15611 号公報（米国特許第 4,910,645 号）や特開平 10-32145 号公報（欧州特許公開第 820076(A2)号））等が利用できる。

- 20 一般に導電性重合体には、アリールスルホン酸塩系ドーパントが使用される。例えば、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸などの塩を用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

- 25 以下に実施例を挙げて説明するが、下記の例によって本発明は何ら限定されるものではない。

実施例 1 :

マスキング工程

- 厚み 100 μm の化成アルミ箔を 3 mm 幅に切断 (スリット) したものを 13 mm ずつの長さに切り取り、この箔片の一方の短辺部を金属製ガイドに溶接により固定し、固定していない端から 7 mm の箇所に粘度 800 cP に調整したポリイミド樹脂溶液 (宇部興産 (株) 製 ; ユピコート FS-100L) を、塗布面幅 0.4 mm の円盤状の塗布装置に供給して、塗布装置の塗布面をアルミ化成箔の全周に当接・押圧して 0.8 mm 幅に線状に描き、約 180℃ で乾燥させマスキング層 (ポリイミド膜) を形成した。

10 化成処理工程

塗布装置から外した金属製ガイドに固定されたアルミ箔の先端からマスキング線までの部分をアジピン酸アンモニウム水溶液中に浸して 13 V の電圧を印加して切口部の未化成部を化成し、誘電体皮膜を形成した。

固体電解質形成工程

- 15 化成処理層領域に以下のようにして固体電解質を形成した。

すなわち、アルミ箔の先端から 4 mm のマスキング層を境にしてマスキング層と逆側の部分 (3 mm \times 4 mm) を 3, 4-エチレンジオキシチオフェン 20 質量% を含むイソプロパノール溶液 (溶液 1) に浸漬し、引き上げて 25℃ で 5 分間放置した。次にモノマー溶液処理したアルミ箔部分を過硫酸アンモニウム 30 質量% を含む水溶液 (溶液 2) に浸漬し、これを 60℃ で 10 分間乾燥し、酸化重合を行なった。溶液 1 に浸漬してから溶液 2 に浸漬し酸化重合を行なう操作を 25 回繰返して固体電解質層を形成した。

チップ型固体電解コンデンサ素子の構築と試験

- 25 マスキング層を含む部分をリードフレーム上に銀ペーストで接合しながら 3 枚重ね、導電性重合体のついていない部分に陽極リード端子を溶接に

より接続し、全体をエポキシ樹脂で封止し、120℃で定格電圧を印加して2時間エージングして合計30個のチップ型固体電解コンデンサを作製した。作製したチップ型固体電解コンデンサの断面図を図7に示す。

このコンデンサ素子について、230℃の温度領域を30秒通過させることによりリフロー試験を行ない、定格電圧印加後1分後の漏れ電流を測定し、測定値が1CV以下のものについて平均値を求め、0.04CV以上を不良品とした。これらの結果を表1に示す。

コンデンサマスキング部分の構造分析

実施例1の固体電解質形成工程にて金属材料としてアルミニウム箔を使用し、固体電解質として含硫黄高分子（3，4-エチレンジオキシチオフェンの重合体）層による固体電解質層の形成されたコンデンサ材料（試料）をエポキシ樹脂（商品名:Quetol-812）中に入れ、30～60℃、20～30時間熱硬化させて試料を固定した後、図1DのA-A'に相当する箇所

で切断したマスキング部分周辺の写真（倍率500倍）を図8に示す。切断はA-A'についてミクロトームで行ない、その切断面について微小体積（1 μm^3 程度）に含まれる元素の組成を分析する装置である電子線マイクロアナライザー（EPMA:electron probe microanalyser）を使用して特定の元素の二次元的な分布状態をマッピング法で観察した。上記の電子線マイクロアナライザーによれば単位体積1 μm^3 に対して、1～数%（質量）までの元素の定量分析が可能である。

拡大写真中に、アルミニウム芯金（1a）、誘電体層（1b）、固体電解質（含硫黄高分子層）（4）及びマスキング層（2）が観察できる。

（1a）及び（1b）にはアルミニウム元素が含まれ、（4）には硫黄元素が含まれ、（4）及び（2）には炭素元素が含まれている。従って、炭素、硫黄、アルミニウム等の元素分析を調べることにより、（1a）、（1b）、（4）、（2）の各部位について、マスキング材及び重合体の

分布が明確になった。その様子を図2に模式図として示す。

硫黄元素（S）の検出分布の観察から、誘電体層（1b）において固体電解質（4）が分布している領域が明確に別れ、マス킹材が固体電解質の浸入をブロックしていることが判明した。ここで浸入をブロックするとは、マス킹材の浸透部に固体電解質材料が5質量%以上存在しないことをいう。この値は、例えば前記電子線マイクロアナライザーによる識別用元素の検出限界値および固体電解質中の識別用元素の含有率より求めることができる。

以上の結果から、本発明による固体電解コンデンサによりコンデンサ素子を形成した場合、漏れ電流、容量などが改善されたコンデンサ特性が得られるのは、マス킹材が誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上に形成されるが、固体電解質は前記マス킹材の浸透した誘電体皮膜中に浸透できずかつ前記浸透部の上に形成されたマス킹材により完全にブロックされる構造によるものと考えられる。

実施例2：

実施例1においてマス킹材としてポリイミド樹脂溶液（新日本理化（株）製；リカコートTM）を用いて塗布したほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行った。その結果を表1に示す。

実施例3：

実施例1において固体電解質形成工程での溶液2に、さらに2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム（東京化成社製）が0.07質量%となるように調製した水溶液で浸漬し、酸化重合を行なったほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験

を行なった。その結果を表1に示す。

実施例4：

実施例1において固体電解質形成工程での溶液2に、さらに2-ナフタ
5 レンスルホン酸ナトリウム（東京化成社製）が0.06質量%となるように調
製した水溶液で浸漬し、酸化重合を行なったほかは、同様にしてチップ型
固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行
なった。その結果を表1に示す。

10 実施例5：

実施例3において、3,4-エチレンジオキシチオフェンの代わりにN
-メチルピロールを用いた以外は実施例3と同様にしてチップ型固体電解
コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。
その結果を表1に示す。

15

比較例1：

実施例1においてマス킹層を形成する代わりに耐熱性基材と耐熱性
粘着剤よりなるテープをアルミ箔の表裏に幅1mmで、張り付けたほかは、
同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定
20 とリフロー試験を行なった。その結果を表1に示す。また、実施例1と同
様に、EPMAによる硫黄元素の分析から、誘電体層（1b）において、
固体電解質層（4）が分布している領域が明確に分かれておらず、マスキ
ング層に固体電解質が浸入していた。

25 比較例2：

実施例1において高分子絶縁化膜を形成する代わりにフェノール樹脂を

塗布硬化させ箔の表裏に幅 0.8mmの線を描いたほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表 1 に示す。また、比較例 1 と同様に E P M A 分析から、マスキング層に固体電解質が浸入していた。

5

表 1

	平均漏れ電流値	リフロー耐熱不良率
実施例 1	0.19 μ A	0 / 30
実施例 2	0.20 μ A	0 / 30
実施例 3	0.17 μ A	0 / 30
実施例 4	0.16 μ A	0 / 30
実施例 5	0.18 μ A	0 / 30
比較例 1	2.0 μ A	4 / 30
比較例 2	2.2 μ A	5 / 30

実施例 6 :

10 第一マスキング工程

厚み 100 μ m の化成アルミ箔を 3 mm 幅に切断（スリット）したものを 13 mm ずつの長さに切り取り、この箔片の一方の短辺部を金属製ガイドに溶接により固定し、固定していない端から 7 mm の箇所に粘度 800 c p に調整したポリイミド樹脂溶液（新日本理化（株）製；リカコートTM）を、塗布面幅 0.4mm の円盤状の塗布装置に供給して、塗布装置の塗布面をアルミ化成箔の全周に当接・押圧して 0.8mm 幅に線状に描き、約 180℃で乾燥させ第一のマスキング層（ポリイミド膜）を形成した。

化成処理工程

塗布装置から外した金属製ガイドに固定されたアルミ箔の先端から第1のマスキング線までの部分をアジピン酸アンモニウム水溶液中に浸して13 Vの電圧を印加して切口部の未化成部を化成し、誘電体皮膜を形成した。

第二マスキング工程

- 5 次に金属製ガイドに固定されたアルミ箔を再び塗布装置に装着して、固定していない先端から4 mmの箇所に上記と同様にしてポリイミド樹脂溶液（新日本理化（株）製；リカコートTM）を0.8mm幅に線状に描き、約180℃で乾燥させ第二のマスキング層（ポリイミド膜）を形成した。

固体電解質形成工程

- 10 前記第一のマスキング層と第二のマスキング層との間を除く化成処理層領域に以下のようにして固体電解質を形成した。

- すなわち、アルミ箔の先端から4 mmの第二のマスキング層を境にして第一のマスキング層と逆側の部分（3 mm×4 mm）を3，4-エチレンジオキシチオフエン20質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液1）に浸漬し、引き上げて25℃で5分間放置した。次にモノマー溶液処理したアルミ箔部分を過硫酸アンモニウム水溶液30質量%を含む水溶液（溶液2）に浸漬し、これを60℃で10分間乾燥し、酸化重合を行なった。溶液1に浸漬してから溶液2に浸漬し酸化重合を行なう操作を25回繰返して固体電解質層を形成した。
- 15

- 20 切断工程

上記の固体電解質層を形成したアルミ箔素子の導電性重合体層を形成した部分にカーボンペーストと銀ペーストを付けた後、前記第一のマスキング層と第二のマスキング層との間でアルミ箔を切断した。

チップ型固体電解コンデンサ素子の構築と試験

- 25 第二のマスキング層を含む切断部分をリードフレーム上に銀ペーストで接合しながら3枚重ね、導電性重合体のついていない部分に陽極リード端

子を溶接により接続し、全体をエポキシ樹脂で封止し、120℃で定格電圧を印加して2時間エージングして合計30個のチップ型固体電解コンデンサを作製した。作製したチップ型固体電解コンデンサの断面図を図7に示す。

- 5 このコンデンサ素子について、230℃の温度領域を30秒通過させることによりリフロー試験を行ない、定格電圧印加後1分後の漏れ電流を測定し、測定値が1CV以下のものについて平均値を求め、0.04CV以上を不良品とした。これらの結果を表2に示す。

10 実施例7：

実施例6において第一マスクング材としてポリイミド樹脂溶液（宇部興産（株）製；ユピコートFS-100L）を用いて塗布したほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表2に示す。

15

実施例8：

- 実施例6において第一マスクング材及び第二マスクング材としてポリイミド樹脂溶液（宇部興産（株）製；ユピコートTMFS-100L）を用いて塗布したほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表2に示す。
- 20

実施例9：

- 実施例8において固体電解質形成工程での溶液2に、さらに2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム（東京化成社製）が0.07質量%となるように調製した水溶液で浸漬し、酸化重合を行なったほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験
- 25

を行なった。その結果を表 2 に示す。

実施例 10 :

実施例 8 において固体電解質形成工程での溶液 2 に、さらに 2-ナフタ
5 レンスルホン酸ナトリウム（東京化成社製）が 0.06 質量%となるように調
製した水溶液で浸漬し、酸化重合を行なったほかは、同様にしてチップ型
固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行
なった。その結果を表 2 に示す。

10 比較例 3 :

マスキングを一度行なった他は実施例 6 と同様にしてチップ型固体電解
コンデンサを作製した。すなわち、第 2 のマスキング工程（アルミ箔の先
端から 4 mm の位置）のみを実施して高分子（ポリイミド）膜を形成し、
次いで化成処理工程、固体電解質形成工程、及び切断工程を行ない、チッ
15 プ型固体電解コンデンサを作製し、漏れ電流の測定とリフロー試験を行な
った。その結果を表 2 に示す。

比較例 4 :

比較例 3 において第二のマスキング層を形成する代わりに耐熱性基材と
20 耐熱性粘着剤よりなるテープをアルミ箔の表裏に幅 1 mm で、張り付けた
ほかは、同様にしてチップ型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電
流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表 2 に示す。

比較例 5 :

25 比較例 3 において高分子絶縁化膜を形成する代わりにフェノール樹脂を
塗布硬化させ箔の表裏に幅 0.8 mm の線を描いたほかは、同様にしてチップ

型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行なった。その結果を表2に示す。

表2

	平均漏れ電流値	リフロー耐熱不良率
実施例6	0.20 μ A	0 / 30
実施例7	0.19 μ A	0 / 30
実施例8	0.17 μ A	0 / 30
実施例9	0.16 μ A	0 / 30
実施例10	0.16 μ A	0 / 30
比較例3	0.32 μ A	1 / 30
比較例4	2.0 μ A	4 / 30
比較例5	2.2 μ A	5 / 30

5

産業上の利用可能性

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法の従来技術に比べた長所は以下の通りである。

- 10 (a) マスキング材として、従来のテープやエポキシ系、フェノール系樹脂に代えて、ポリイミド樹脂を使用したことにより、誘電体皮膜の表面が十分に被覆され、さらに芯金までの誘電体皮膜中に十分にマスキング材が浸透する構造となる結果、導電性高分子含浸部と陽極部が完全に分離され、漏れ電流が低減し、コンデンサ素子形成時及び素子化した後、リフロー処理
- 15 時等に発生する応力を緩和することができる。
- (b) 化成箔切口部を完全に化成することにより、導電性重合体や導電ペーストの切口部への浸入による漏れ電流の増加が防止できる。

(c) マスキング層により、次工程の化成処理の際に化成液がマスキング層を超えて滲み上がることがなく確実にかつ容易に化成処理出来る。またマスキング材が前記誘電体皮膜中に浸透して、かつ前記浸透部の上に形成されるため固体電解質が前記マスキング材が浸透した誘電体皮膜中に浸透できず、前記浸透部の上に形成されたマスキング材によりマスキングされた構造を有するため、陰極部と陽極部とが確実に絶縁できる。

(d) マスキング材として使用するポリイミド膜は導電性重合体の重合時に使用する水系またはアルコール等の有機溶媒に耐性があり誘電体皮膜中に浸透し、陽極部と陰極部との絶縁性を確実に保持できる。

10 また、マスキングを2回実施する方法によれば、第一のマスキング層（仮マスキング層）により、次工程の化成処理の際に化成液がマスキング層を超えて滲み上がることがなく、必要な箇所（固体電解コンデンサの陽極部を除く箇所）を確実にかつ容易に化成処理出来る。すなわち、仮マスキング層がないと化成液が基板上を滲み上り、化成時の漏れ電流が大きくなり電極と短絡することがある。長い基板（金属箔）を用いて化成液と電極位置の間隔をとれば短絡の可能性は低減できるが、経済性や生産性が低下する。仮マスキング層を設けない場合、化成液の滲み上がり量を規制するのが困難であり、化成状態を管理できないが、マスキングを2回実施する方法によればこのような問題が解決できる。

20 さらに、本発明のマスキング材塗布方法及び装置によれば、固体電解コンデンサ用のマスキング材を基板に塗布するに際して、ロールを1回転させる毎に溶剤に均一に溶解または分散したマスキング材（ポリイミド樹脂等）を直線状で、かつ安定した線幅で連続的に塗布することができる。

請求の範囲

1. 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上にマスクング層を形成するマスクング材溶液を塗布する工程を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。
2. 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上にマスクング層を形成するマスクング材溶液を塗布する工程を有し、前記塗布工程において誘電体皮膜中に浸透し固化したマスクング樹脂が、後工程で形成される固体電解質の浸入を阻止する固体電解コンデンサの製造方法。
3. 前記マスクング材溶液塗布工程による誘電体皮膜のマスクング樹脂浸透部における固体電解質濃度が、電子線マイクロアナライザーによる検出限界値以下である請求の範囲2に記載の固体電解コンデンサの製造方法。
4. 金属製ガイドの一端に複数の固体電解コンデンサ用基板を短冊状に固定し、前記金属製ガイドを移動しつつ、前記基板の所望の箇所に円盤状の回転ロールを所定の押圧力で接触させ、マスクング材溶液供給手段から回転ロール塗布面に供給されたマスクング材溶液を前記固体電解コンデンサ用基板の所望箇所の両面及び両側面に塗布してマスクング層を形成する請求の範囲1乃至3のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

5. 金属製ガイドと回転ロールとの相対的な位置関係を反転させ金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面にマスキング材溶液を塗布する請求の範囲4に記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- 5 6. 誘電体皮膜を有し、所定の形状に裁断された弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、前記金属材料上にマスキング材溶液を塗布して第一のマスキング層を形成する工程と第二のマスキング層を形成する工程を有し、少なくとも第二のマスキング層形成工程により前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上にマスキング層が形成される請求の範囲1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。
- 10 7. 誘電体皮膜を有し、所定の形状に裁断された弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサの製造方法において、
- 15 前記金属材料上に化成処理を施す境界となる領域の全周にマスキング材溶液を線状に塗布、加熱して第一のマスキング層を形成する工程、
- 前記金属材料の第一のマスキング層を有する領域で区切られた固体電解質を形成する領域を化成処理する工程、
- 20 前記第一のマスキング層と所定の間隔において、前記化成処理した金属材料上の領域の全周にさらにマスキング材溶液を線状に塗布、加熱して第二のマスキング層を形成する工程、
- 前記化成処理した領域のうち、前記第一のマスキング層と第二のマスキング層との間を除く領域に固体電解質を形成する工程、及び
- 25 前記第一のマスキング層と第二のマスキング層との間の領域で前記金属材料を切断する工程を含む請求の範囲6に記載の固体電解コンデンサの製

造方法。

8. マスキング材溶液として、耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液を使用する請求の範囲 1 乃至 7 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造

5 方法。

9. 前記耐熱性樹脂またはその前駆体の溶液が、加熱によって固化する低分子量のポリイミドの溶液またはポリアミック酸溶液である請求の範囲 8 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

10

10. 前記マスキング材溶液がさらにシリコーンオイル、シランカップリング剤またはポリイミドシロキサンを含有する請求の範囲 8 または 9 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

15 11. 前記弁作用を有する金属材料が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウム及びそれらの合金から選ばれる材料である請求の範囲 1 乃至 7 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

20 12. 前記固体電解質が、ピロール、チオフェン、アニリン、フランの二価基のいずれか 1 つ、またはそれらの置換誘導体の少なくとも 1 つを繰り返し単位として含む高分子固体電解質である請求の範囲 1 乃至 7 のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

25 13. 高分子固体電解質が、3, 4-エチレンジオキシチオフェンの重合体を含む請求の範囲 12 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

1 4. 前記固体電解質がさらにアリールスルホン酸塩系ドーパントを含む請求の範囲 1 2 または 1 3 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

1 5. 誘電体皮膜を有し、弁作用を有する金属材料上の所望の位置に固体電解質が形成された固体電解コンデンサにおいて、マスキング材溶液が前記誘電体皮膜中に浸透しかつ前記浸透部の上にマスキング層が形成され、前記固体電解質が前記マスキング材溶液の浸透した誘電体皮膜中に浸透せずかつ前記浸透部の上に形成されたマスキング層によりマスキングされた構造を有する固体電解コンデンサ。

1 6. 耐熱性樹脂またはその前駆体のマスキング材溶液を用いて、前記マスキング層が形成される請求の範囲 1 5 に記載の固体電解コンデンサ。

1 7. 前記マスキング材溶液が浸透した誘電体皮膜中の前記固体電解質濃度が、電子線マイクロアナライザーによる検出限界値以下である請求の範囲 1 5 に記載の固体電解コンデンサ。

1 8. 金属製ガイドの一端に複数の固体電解コンデンサ用基板を短冊状に固定し、前記金属製ガイドを移動しつつ、前記基板の所望の箇所に円盤状の回転ロールを所定の押圧力で接触させ、マスキング材溶液供給手段から回転ロール塗布面に供給されたマスキング材溶液を前記固体電解コンデンサ用基板の所望箇所の両面及び両側面に塗布することを特徴とするマスキング材塗布方法。

1 9. 金属製ガイドと回転ロールとの相対的な位置関係を反転させ金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面にマスキング材溶液を塗布する

請求の範囲 18 に記載のマスキング材塗布方法。

20. 複数の固体電解コンデンサ用基板（12）の一端を短冊状に固定する金属製ガイド（11）、前記金属製ガイドを移動する手段、前記基板（12）の所望の箇所に所定の押圧力で接触する円盤状の回転ロール（13）、前記回転ロールの塗布面にマスキング材を含む溶液を供給する手段（14）、及び回転ロール（13）の塗布面を清掃するスクレーパー（15）を備え、固体電解コンデンサ用基板（12）の所望箇所の両面及び両側面にマスキング材を塗布するマスキング材塗布装置。

10

21. 金属製ガイドと回転ロールとの相対的な位置関係を反転させ金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面を塗布する請求の範囲 20 に記載のマスキング材塗布装置。

15 22. 2 台の回転ロールを備え、反転した金属ガイドに固定された基板の反対面を専用の回転ロールにて塗布する請求の範囲 20 に記載の装置。

23. 基板を挟む状態に配置した 2 台の回転ロールを設け、移動する金属製ガイドに固定した基板の両面及び両側面に同時にマスキング材を塗布する請求の範囲 20 に記載のマスキング材塗布装置。

24. 基板が弁作用金属材料からなり、回転ロールの塗布面が前記基板にその弾性限度内の押圧力で接触する請求の範囲 20 乃至 23 のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

25

25. 回転ロールが鋼製材料またはセラミック材料である請求の範囲 2

0乃至23のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

26. スクレーパーが回転ロール塗布面に線接触する樹脂製もしくは回転ロール材より柔らかい鋼製ブレードである請求の範囲20乃至25のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

27. スクレーパーの前方に樹脂繊維に有機溶剤及び／または水をしみ込ませた拭き取り材(16)を配設した請求の範囲20乃至26のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

10

28. マスキング材供給手段(4)が定量連続吐出機と管状部材で構成されている請求の範囲20乃至27のいずれかに記載のマスキング材塗布装置。

00576957.0524.00

要約書

本発明は、陽極部と陰極部の絶縁を確実にこなうことのできるマスキング構造を有する固体電解コンデンサとその製造方法、及び固体電解コンデンサ基板にマスキング材を塗布する方法と装置に関する。

本発明によれば、マスキング材が弁作用を有する金属材料上の誘電体皮膜上を十分に被覆し、かつ弁作用を有する金属の芯金まで十分浸透し、固体電解質がマスキング材により確実にマスキングされるために漏れ電流が少なく、リフロー処理時等に発生する応力が緩和された固体電解コンデンサを製造することができる。

09576957.052400